



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189549

(P2004-189549A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C30B 29/38

C30B 19/06

F1

C30B 29/38

C30B 19/06

C

テーマコード (参考)

4G077

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-360168 (P2002-360168)

(22) 出願日 平成14年12月12日 (2002.12.12)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

(72) 発明者 田中 明和

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属  
鉱山株式会社電子事業本部内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BE13 CG01 CG07

EA02 EA06 ED06 FJ03 HA12

QA11 QA52 QA54 QA71 QA81

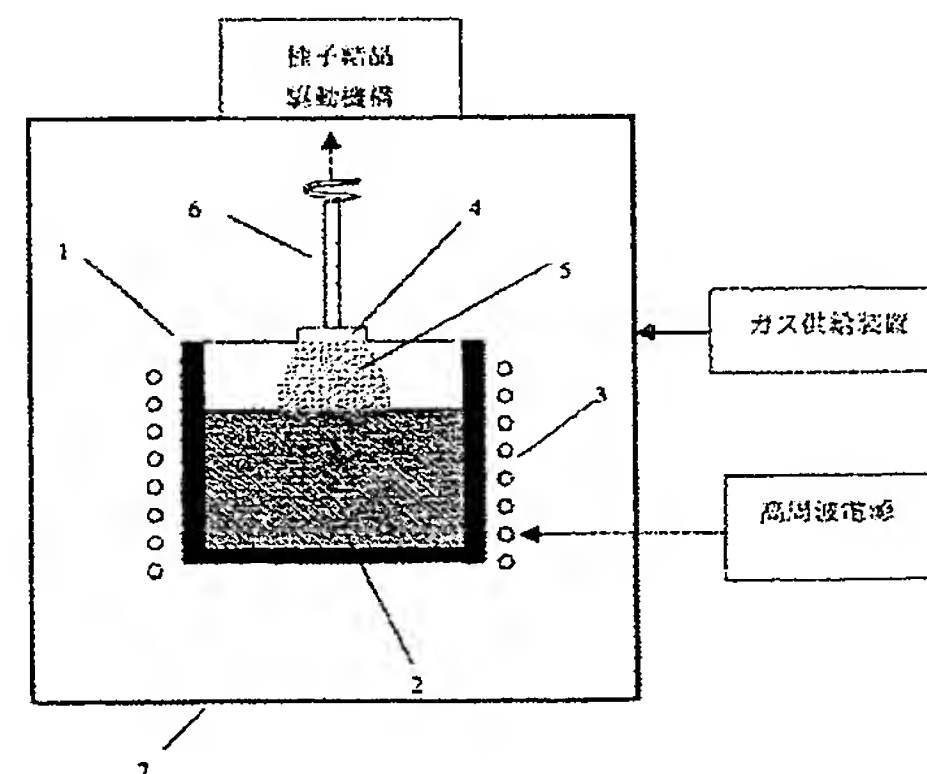
(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外発光用の半導体レーザや発光ダイオードに適した大型の窒化アルミニウム単結晶基板を安価な装置でかつ効率良く製造しうる窒化アルミニウム単結晶の製造方法を提供。

【解決手段】 ルツボ (A) 内に收容したアルミニウム原料 (B) を加熱溶解して得られるアルミニウム融液の表面に、種結晶からなる基板 (C) を接触させた後、基板 (C) を冷却し、基板 (C) 上に窒化アルミニウム単結晶を成長させながら引き上げて窒化アルミニウム単結晶を製造する方法において、窒化アルミニウム焼結体製のルツボ (A) を用いるとともに、ルツボ (A) を窒素を主成分とする不活性ガス雰囲気下、1100℃以上の温度に加熱し、溶解したアルミニウム融液にルツボ (A) から窒素を溶出させることにより、基板 (C) 上に窒化アルミニウム単結晶を成長させることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法によって提供。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ルツボ (A) 内に収容したアルミニウム原料 (B) を加熱溶解して得られるアルミニウム融液の表面に、種結晶からなる基板 (C) を接触させた後、基板 (C) を冷却し、基板 (C) 上に窒化アルミニウム単結晶を成長させながら引き上げて窒化アルミニウム単結晶を製造する方法において、

窒化アルミニウム焼結体製のルツボ (A) を用いるとともに、ルツボ (A) を窒素を主成分とする不活性ガス雰囲気下、 $1100^{\circ}\text{C}$  以上の温度に加熱し、溶解したアルミニウム融液にルツボ (A) から窒素を溶出させることにより、基板 (C) 上に窒化アルミニウム単結晶を成長させることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

10

## 【請求項2】

ルツボ (A) は、純度が95%以上の窒化アルミニウムからなることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項3】

アルミニウム原料 (B) は、純度が99%以上であることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項4】

基板 (C) に用いられる種結晶は、サファイア、YAG、ZnO、ZrB<sub>2</sub>、GaP、GG、GaAs、又はLTから選択される1種であることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

20

## 【請求項5】

不活性ガス雰囲気は、酸素濃度が0.1%以下であり、かつ全圧が0.01~1MPaであることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項6】

溶解したアルミニウム融液は、 $1200\sim 2500^{\circ}\text{C}$  の温度に維持されることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項7】

アルミニウム原料 (B) は、直接高周波加熱されることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項8】

ルツボ (A) の周囲に、抵抗加熱式の発熱体が設置されることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

30

## 【請求項9】

基板 (C) は、冷却機構、上下移動機構および回転機構を有する基板ホルダーに固定されることを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項10】

基板 (C) 上のアルミニウム融液は、基板ホルダーの冷却機構によって冷却されることを特徴とする請求項9に記載の窒化アルミニウム単結晶の製造方法。

## 【請求項11】

請求項1~10のいずれかに記載の方法で製造された窒化アルミニウム単結晶を切断し、研磨して得られる窒化アルミニウム単結晶基板。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化アルミニウム単結晶の製造方法に関し、さらに詳しくは、紫外発光用の半導体レーザや発光ダイオードに適した大型の窒化アルミニウム単結晶基板を、安価な装置でかつ効率良く製造しうる窒化アルミニウム単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

窒化アルミニウムは、エネルギーバンドギャップが広く、熱伝導率、絶縁破壊電界が高い

50

ので、例えば高密度実装用基板、高出力素子のヒートシンク、高出力H I C基板などとして有用であり、しかも光学的透過率が高いことから、特に紫外発光用の半導体レーザや発光ダイオードに適しているとされている。

【 0 0 0 3 】

また、窒化アルミニウムは、高融点（約 2 7 0 0 ℃）で高い窒素分解圧を有することから、窒化アルミニウム単結晶を製造するには、これまで昇華法、H V P E（H y d r i d e V a p o r P h a s e E p i t a x y）法などの気相成長法が用いられてきた。

【 0 0 0 4 】

昇華法としては、結晶を成長させる閉鎖容器の複式核形成部位上に、A l、Nなどの適当な蒸気種を堆積させて、窒化アルミニウム合金の低欠陥密度、低不純物のバルク単結晶を製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。ところが、この方法は単結晶の大型化が困難であるだけでなく、結晶成長の速度が遅いという問題があった。

【 0 0 0 5 】

一方、H V P E法に関連するものとして、サファイア基板上にA l N膜を成長させるM O V P E法があり、この方法では、トリメチルアルミニウムガスおよびアンモニアガスを反応炉に導入し、1 0 8 0 ℃に加熱して熱分解させ基板上にA l N膜を成長させている。

【 0 0 0 6 】

また、比較的低温で成長が可能で、しかも純度の高いA l N膜の製造方法として、高純度の金属A lと窒素ガスを用いるE C R（E l e c t r o n C y c l o t r o n R e s o n a n c e）プラズマ法が提案されている（特許文献2参照）。この方法では、電磁石コイルが設置されたプラズマ生成室にプラズマを生成するためのマグネトロンと薄膜堆積室が接続され、その接続部分にA lターゲットが設置された装置を使用している。

しかしながら、これらの方法では成長装置が非常に高価となり、成長に使用する部材（原材料）も制約される問題があった。

【 0 0 0 7 】

このような状況下、特別な部材を必要とせず、安価な装置を用いても大型の単結晶を効率的に得られる窒化アルミニウム単結晶の製造方法が切望されていた。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】

特表 2 0 0 2 - 5 2 7 3 4 2 号公報（特許請求の範囲）

30

【特許文献2】

特開平 9 - 1 9 4 2 0 4 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、紫外発光用の半導体レーザや発光ダイオードに適する大型の窒化アルミニウム単結晶基板を、安価な装置でかつ効率良く製造できる窒化アルミニウム単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、窒化アルミニウム焼結体製ルツボに原料のアルミニウムを収容し、ルツボを誘導加熱又は抵抗加熱すると、熔融したアルミニウム（融液）が溶媒として機能しルツボの窒化アルミニウムから窒素が溶解するので、得られた窒化アルミニウムを冷却すれば種結晶からなる基板上に窒化アルミニウム単結晶を連続的に堆積させることが可能であることを確認して、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、ルツボ（A）内に収容したアルミニウム原料（B）を加熱熔融して得られるアルミニウム融液の表面に、種結晶からなる基板（C）を接触させた後、基板（C）を冷却し、基板（C）上に窒化アルミニウム単結晶を成長させながら引き上げて窒化アルミニウム単結晶を製造する方法において、窒化アルミニウム焼結

50

体製のルツボ(A)を用いるとともに、ルツボ(A)を窒素を主成分とする不活性ガス雰囲気下、1100℃以上の温度に加熱し、熔融したアルミニウム融液にルツボ(A)から窒素を溶出させることにより、基板(C)上に窒化アルミニウム単結晶を成長させることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0012】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、ルツボ(A)は、純度が95%以上の窒化アルミニウムからなることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0013】

また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、アルミニウム原料(B)は、純度が99%以上であることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、基板(C)に用いられる種結晶は、サファイア、YAG、ZnO、ZrB<sub>2</sub>、GaP、GGG、GaAs、又はLTから選択される1種であることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0015】

また、本発明の第5の発明によれば、第1の発明において、不活性ガス雰囲気は、酸素濃度が0.1%以下であり、かつ全圧が0.01~1MPaであることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0016】

また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、熔融したアルミニウム融液は、1200~2500℃の温度に維持されることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0017】

また、本発明の第7の発明によれば、第1の発明において、アルミニウム原料(B)は、直接高周波加熱されることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0018】

また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、ルツボ(A)の周囲に、抵抗加熱式の発熱体が設置されることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0019】

また、本発明の第9の発明によれば、第1の発明において、基板(C)は、冷却機構、上下移動機構および回転機構を有する基板ホルダーに固定されることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0020】

さらに、本発明の第10の発明によれば、第9の発明において、基板(C)上のアルミニウム融液は、基板ホルダーの冷却機構によって冷却されることを特徴とする窒化アルミニウム単結晶の製造方法が提供される。

【0021】

一方、本発明の第11の発明によれば、第1~10のいずれかの方法で製造された窒化アルミニウム単結晶を切断し、研磨して得られる窒化アルミニウム単結晶基板が提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の窒化アルミニウム単結晶の製造方法及びそれを用いた窒化アルミニウム単結晶基板について、図面を用いて詳細に説明する。

【0023】



本発明の窒化アルミニウム単結晶は、アルミニウム原料（B）を収容するルツボ（A）、不活性ガスの雰囲気下にアルミニウム原料（B）を熔融するルツボ（A）の加熱手段、種結晶からなる基板（C）、この基板（C）上に窒化アルミニウム単結晶を成長させるための冷却手段、得られた単結晶を引き上げる手段を含む製造装置によって製造される。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 1. 窒化アルミニウム単結晶の製造装置

図1は本発明の窒化アルミニウム単結晶を製造するための装置構成（断面）を示している。装置の主要部は、ルツボ1、ルツボの加熱手段である高周波加熱コイル3、種結晶からなる基板4、冷却手段と単結晶の引上げ手段を有する基板ホルダー6、ガス供給装置から構成されている。そして、図示されていないが、チャンバーには系内の空気などを排気する装置が接続されている。 10

#### 【 0 0 2 5 】

##### （A）ルツボ

本発明においては、窒化アルミニウム製焼結体のルツボを用いることが重要である。

#### 【 0 0 2 6 】

シリコン単結晶や化合物半導体単結晶の液相成長法で汎用されている石英製ルツボ、グラファイト製ルツボはもちろんのこと、同じ窒化物でも熱分解窒化ホウ素（PBN）製のルツボを用いても本発明の目的を達することができない。石英製ルツボを用いた場合には、融液中へケイ素が混入するのを避けられず、PBN製ルツボは電氣的に活性な不純物の混入が少ない特徴があり、窒化アルミニウムの形成に必要な窒素が溶出しないためである。 20

#### 【 0 0 2 7 】

窒化アルミニウム製ルツボの純度は、95%以上であればよいが、98%以上、特に99%以上であることが好ましい。純度が95%未満では含有される不純物がアルミニウム融液に溶解してくるため、窒化アルミニウムの単結晶を得ることができない。

#### 【 0 0 2 8 】

窒化アルミニウム製ルツボの特性は、その原料粉末の特性により左右され、焼結時の寸法精度は、その原料粉末の成形密度に左右されるため、焼結性に優れた純度で均質かつ高密度成形可能な微粉末を用いることが望ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

窒化アルミニウム粉末を合成するには、アルミニウム金属の直接窒化法、アルミナの還元窒化法、イミド等の窒素を含む有機アルミニウム化合物の熱分解法や塩化物等を用いる気相反応法があるが、安価な高品質の微粉末を工業的に得る方法としてはアルミナ（ $Al_2O_3$ ）の還元窒化法によることが望ましい。 30

#### 【 0 0 3 0 】

窒化アルミニウム製ルツボは、アルミナとカーボンからなる混合粉末を特定の密度、強度となるように造粒して、この造粒体を坩堝に静置し還元窒化反応を行うことにより、適度な凝集力で窒化アルミニウム粉末を得て、これを成形することにより、密度が大きい焼結体として製造することができる。このような方法として、例えば、特開平10-245207号を挙げることができる。 40

#### 【 0 0 3 1 】

ルツボの形状は、特に限定されるものではないが、収容したアルミニウムが安定的に熔融できる深さを有し、その融液が容易に対流できるような半球状の底面、円筒状の側壁を有する形状が望ましい。

#### 【 0 0 3 2 】

ルツボの周囲にはグラファイト、SiC等の抵抗加熱式の発熱体或いは高周波コイルが設置される。発熱体（以下、加熱器ともいう）は、ルツボの外周に緊密に直巻きし、内部のアルミニウム原料を直接加熱しうるように組み立ててもよい。直接加熱するにすれば、熱応答性が良好で少ない消費電力により熱効率を高め、温度制御も容易に行え、均一な単結晶を確実に形成できるものとなる。

#### 【 0 0 3 3 】

また、抵抗加熱では、発熱体が露出していると発熱体の輻射によって局所的な加熱が生じる場合があるので、発熱体には熱伝導率の低い石英ガラスの絶縁膜を被せることが好ましい。この絶縁膜は、発熱体の絶縁性を保つと共に、熱伝導率、熱容量をともに低く抑えられるため、直接加熱型の発熱体によるルツボの熱応答性、熱効率をより高めることができる。

#### 【 0 0 3 4 】

##### ( B ) アルミニウム原料

アルミニウム原料は、上記のルツボ ( A ) に收容されるものであり、装置を構成するものではないので、その詳細は製造方法の項で詳述する。

#### 【 0 0 3 5 】

##### ( C ) 種結晶からなる基板

種結晶からなる基板は、サファイア、YAG、ZnO、ZrB<sub>2</sub>、GaP、GGG、GaAs、又はLT (タンタル酸リチウム) から選択される1種である。このうち、アルミニウム融液と接触する面が ( 0 0 0 1 ) 面を有するサファイア、YAGが特に好ましい。種結晶からなる基板の厚さは、特に限定されないが0.3～1mmが好ましい。

#### 【 0 0 3 6 】

種結晶からなる基板は、冷却機構、上下移動機構および回転機構を有する基板ホルダーに固定される。基板ホルダーの材質は、限定されるものではないが、高融点材料であり加工容易なことからグラファイトが好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

基板ホルダーの冷却機構は、種結晶からなる基板のアルミニウム融液側を高温にし、反対側を相対的に低温にして融液に温度勾配を付加するものである。冷却機構としては、熱電冷却素子によるもの、冷却剤、寒剤によりガスや液体を冷却するものなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 8 】

また、基板ホルダーの回転機構は、通常、一对の歯車から構成され、種結晶からなる基板上に成長した窒化アルミニウム単結晶を基板中心軸に対して回転させるものであり、この基板に成長した単結晶を引き上げ、必要により位置を下げることができる上下移動機構と一体的に構成されている。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明では、上記装置構成の他に、膜厚モニター、温度制御器等を装備し、加熱器に電流を導入すると共に、膜厚モニターの情報に基づいて加熱器を制御して融液温度をコントロールすることができる。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 2. 窒化アルミニウム単結晶の製造方法

本発明は、先ず、( 1 ) 窒化アルミニウム焼結体製のルツボにアルミニウム原料を入れ、次に、( 2 ) 窒素を主成分とする不活性ガスの雰囲気下、ルツボを特定の温度以上に加熱してアルミニウムを溶融させ、溶融したアルミニウムを溶媒として、ルツボから窒素を溶出させ、その後、( 3 ) 窒素が溶解したアルミニウム融液の表面に種結晶からなる基板を接触させ、最後に、( 4 ) 基板ホルダーで種結晶を冷却し窒化アルミニウム単結晶を成長させながら引き上げ、窒化アルミニウム単結晶を製造することを特徴とする。

#### 【 0 0 4 1 】

##### ( 1 ) ルツボへのアルミニウム原料の收容

アルミニウム原料は、純度が99%以上、好ましくは99.9%以上、さらに好ましくは99.99%以上であることが必要であるが、この程度の高純度アルミニウムは、比較的安価で入手しやすい。純度が99%未満では窒化アルミニウム単結晶を製造することができない。なお、アルミニウム原料にZn、Mg、Si、S、Se、Teなどのドーパントを添加すれば、p型、n型半導体基板用の窒化アルミニウム単結晶を得ることができる。

#### 【 0 0 4 2 】

アルミニウム原料は、窒化アルミニウム ( 単結晶 ) として引き上げるべき量よりも多めにルツボに收容してから、チャンバー内の空気を排出して、雰囲気ガスの酸素濃度が0.1

10

20

30

40

50

%以下、好ましくは0.01%以下となるようにする。酸素濃度が0.1%を超えると窒化アルミニウムの単結晶が得られない。

#### 【0043】

排気後、または排気するとともに窒素を主成分とする不活性ガスを供給し、チャンバー内を不活性ガス雰囲気とする。不活性ガスとしては、窒素100%であることが望ましいが、その一部をアルゴンなどで置換することもできる。特に、露点が $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の純窒素ガスを用いることが望ましい。チャンバー内の全圧は、0.01~1MPa、好ましくは0.1~0.9MPaとなるように維持する。全圧がこの範囲を外れ、より低圧になるとAlNの分解が進行し、より高圧になると高価な設備を必要とするので好ましくない。

#### 【0044】

##### (2) アルミニウム原料の加熱

アルミニウム原料は、ルツボの発熱体（高周波コイル）に電流を流すことで直接加熱される。

#### 【0045】

原料が $660^{\circ}\text{C}$ で溶解し始めると、ルツボの表面に酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ など)が浮いてくるので除去しなければならない。酸化物がアルミニウム融液とルツボとの境界ばかりではなく、融液の上面を実質的に覆ってしまうと育成後の窒化アルミニウム単結晶をルツボから取り出すのが困難となる。

高周波加熱を受けたアルミニウム原料は、ルツボ壁部分が最も高温となるために窒化アルミニウム焼結体製ルツボから窒素がアルミニウム融液中に徐々に溶解する。

#### 【0046】

##### (3) 種結晶からなる基板への窒化アルミニウム単結晶の成長

次に、基板ホルダーに固定した種結晶からなる基板を、窒素が溶解したアルミニウム融液の表面に上方より接触させる。ルツボをさらに加熱し続け、アルミニウム融液が $1100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度になるようにする。

#### 【0047】

アルミニウム融液の温度は、発熱体への高周波電流を調整することによって、 $1100\sim 2500^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $1200\sim 2100^{\circ}\text{C}$ に保って、窒化アルミニウムの形成を促進させる。 $1100^{\circ}\text{C}$ 未満では、ルツボ焼結体から窒素の溶出が不十分となり、 $2500^{\circ}\text{C}$ を超えるとルツボにダメージを与えるだけでなく、熱効率が悪くなるので好ましくない。

#### 【0048】

また、ルツボ内面の温度分布が中央部（種結晶からなる基板の下方）と周辺部で $1\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1\sim 30^{\circ}\text{C}$ になるように制御することが望ましい。温度分布が $1^{\circ}\text{C}$ 未満では窒素が過飽和とならず、一方、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上に大きくなると純粋な単結晶を得ることができない。

#### 【0049】

窒素を含むアルミニウム溶媒は、対流によって種結晶からなる基板近傍に運ばれるが、種結晶からなる基板近傍が冷却されており、ルツボ壁よりも $1\sim 50^{\circ}\text{C}$ 低いために窒素が過飽和となる。このため、過飽和な窒素が種結晶からなる基板上に窒化アルミニウムとして順次析出する。窒素濃度の低くなったアルミニウム溶媒は、再び対流によりルツボ壁に運ばれ高温になるため窒素を溶解する。これを繰り返すことによって、窒化アルミニウム焼結体製ルツボを原料としアルミニウムを溶媒とした溶液成長サイクルが確立し、結晶成長が進行する。

#### 【0050】

アルミニウム融液は、オン・オフ制御により温度調節することができる。抵抗率の下降する発熱体を使用してプログラム制御するときは、一定値以上の電流が流れないように、電流制限器を入れたり電源電圧を下げるようにしなければならない。また、予め定めた値になるよう摺動電圧調整器、誘導電圧調整器をモーターで動かすことも必要となる。オン・オフ制御では、完全にオフにせず暗電流を流しておく方が炉温度の変動を小さくするこ

10

20

30

40

50

とができる。

#### 【 0 0 5 1 】

種結晶からなる基板を回転させるタイミングは、アルミニウム融液と種結晶からなる基板を接触させた後、かつ温度を下げ始める以前であればいつでもよい。回転方向は一方向でよいが、一定時間毎に逆方向にすることができ、これによりルツボから窒素の溶解を促進することが期待できる。また、必要に応じて、回転と停止を適宜組み合わせても良い。回転速度は1～30rpm、好ましくは3～15rpm、引上げ速度は0.05～1mm/h、好ましくは0.2mm/hとする。

#### 【 0 0 5 2 】

##### ( 4 ) 単結晶の引上げ

最後に、窒化アルミニウムの成長に応じて種結晶からなる基板を引き上げることによって、直径のコントロールされた窒化アルミニウムバルク結晶を得ることができる。引上げのタイミングは、融液の温度が1100℃～2500℃の範囲であって、基板ホルダーの冷却機構を作動させて、回転している基板に窒化アルミニウム単結晶が成長したのを確認できたときである。

#### 【 0 0 5 3 】

図1は、ルツボ1で熔融されたアルミニウム原料2が種結晶からなる基板4上で窒化アルミニウム単結晶として成長し、この単結晶5が引き上げられる状態を示している。単結晶の成長に応じて結晶径を変化させ、種結晶からなる基板のサイズよりも大きな直径を有する窒化アルミニウムのバルク単結晶を育成可能なことを示している。

#### 【 0 0 5 4 】

単結晶引き上げ中は、種結晶からなる基板上に窒化アルミニウム単結晶が成長するにつれて、ルツボ内のアルミニウム融液が減少し、融液の液面は次第に低下する。融液の液面が低下して液面位置が変化すると、熱的な環境も変化し均一な窒化アルミニウム単結晶が得られないので、融液の高さを一定に保つことにより熱的な環境をほぼ一定に保持する必要がある。

#### 【 0 0 5 5 】

そのために、ルツボは、種結晶からなる基板と一体的に昇降可能に設け、窒化アルミニウム単結晶の成長度合いに応じて、融液が減少した分だけルツボを上昇させることが望ましい。これによる窒化アルミニウム単結晶と融液との界面の位置における温度の固化温度からのずれを補正するために、単結晶の重量に連動した計算を行い、所望の距離だけルツボを上昇させればよい。

#### 【 0 0 5 6 】

上記の方法により、所望の厚さ5～30mm、例えば10mmの窒化アルミニウム単結晶を製造することができる。厚さは、特に限定されるわけではないが、5mm未満では単結晶からなる基板の製造効率が悪い。単結晶インゴットが得られたら、種結晶からなる基板をアルミニウム融液の表面から離してから回転を止める。特に良質な単結晶を得るには、引き続き徐冷することが望ましい。室温まで冷却したら、単結晶インゴットを切り離す。

#### 【 0 0 5 7 】

##### 3. 窒化アルミニウム単結晶基板

以上の方法により得られた窒化アルミニウム単結晶インゴットは、所定のサイズに薄く切断し、研磨することで窒化アルミニウム単結晶基板となる。

#### 【 0 0 5 8 】

得られた窒化アルミニウム単結晶基板は、半導体レーザや発光ダイオードに適した半導体基板となる。この単結晶基板を放熱体として用いれば、放熱特性の良くないレーザの放熱性を高めることができ、レーザのしきい値電流の上昇を抑制し、高光出力化を実現することができる。

#### 【 0 0 5 9 】

##### 【 実施例 】

次に、実施例と比較例によって本発明を説明するが、本発明は、この実施例によって何ら

10

20

30

40

50



限定されるものではない。

#### 【 0 0 6 0 】

##### ( 実施例 1 )

内径 1 0 0 m m 、深さ 1 0 0 m m 、厚さ 1 0 m m の窒化アルミニウム製ルツボ ( 純度 9 9 . 5 % ) に、9 9 . 9 9 9 % の純度を有するアルミニウムを 1 . 9 K g 収容し、図 1 に示すようなチャンバー ( 炉内 ) に設置した。

炉内を一旦 1 P a 以下の圧力に排気した後、ガス供給装置により露点が - 6 0 ° C 以下の純窒素ガスを 0 . 8 M p a まで供給した。

次いで、高周波コイルに電流を流し、窒化アルミニウム製ルツボ中のアルミニウムを溶解した。約 6 6 0 ° C でアルミニウムが溶解するが、その表面には酸化物が浮くので、これを掻き寄せて除去した。融液の温度が 1 1 0 0 ° C を超え、窒化アルミニウムの形成を確認した後、高純度グラファイト製基板ホルダーに固定した直径 2 インチ、厚さ 0 . 5 m m の ( 0 0 0 1 ) 面を有するサファイア基板をアルミニウムのメルト表面に接触させ、1 0 r p m の速度で回転させた。次いでアルミニウムの温度が 2 1 0 0 ° C になるまで高周波電力を上昇させた。

この状態を保ちながら、種結晶からなる基板を 0 . 2 m m / h の速度で 2 0 h 引上げたところ平均直径 2 インチ、厚さ 1 0 m m の窒化アルミニウム単結晶が得られた。単結晶であることは、X 線回折法で測定したところ、A l N の ( 0 0 0 1 ) 面がサファイアの ( 0 0 0 1 ) 面と整合して成長していることから確認できた。

#### 【 0 0 6 1 】

##### ( 比較例 1 )

ルツボを従来のグラファイト製に代えた以外は、上記の実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム単結晶の製造を試みた。

この結果、平均直径 2 インチ、厚さ 8 m m の窒化アルミニウム結晶を引き上げることができたが、窒化アルミニウム単結晶を得ることができなかった。

#### 【 0 0 6 2 】

実施例 1 により、窒化アルミニウム製ルツボでアルミニウム原料を熔融すれば、アルミニウム融液が溶媒となってルツボから窒素を溶出するので、窒化アルミニウム単結晶を容易に得ることができるのに対して、比較例 1 では、グラファイト製のルツボを用いたのでアルミニウム融液に窒素が溶解せず、窒化アルミニウム単結晶を得ることができないことが分かる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 【 発明の効果 】

本発明によれば、安価な窒化アルミニウム焼結体製ルツボと、一般的な高周波加熱式の単結晶育成装置を用いて、アルミニウム原料を熔融して溶媒とすることによって、大型の窒化アルミニウム単結晶を容易に得ることができる。また、得られた窒化アルミニウム単結晶は、半導体レーザや発光ダイオードなどの基板として有用であるから、その工業的価値は極めて大きい。

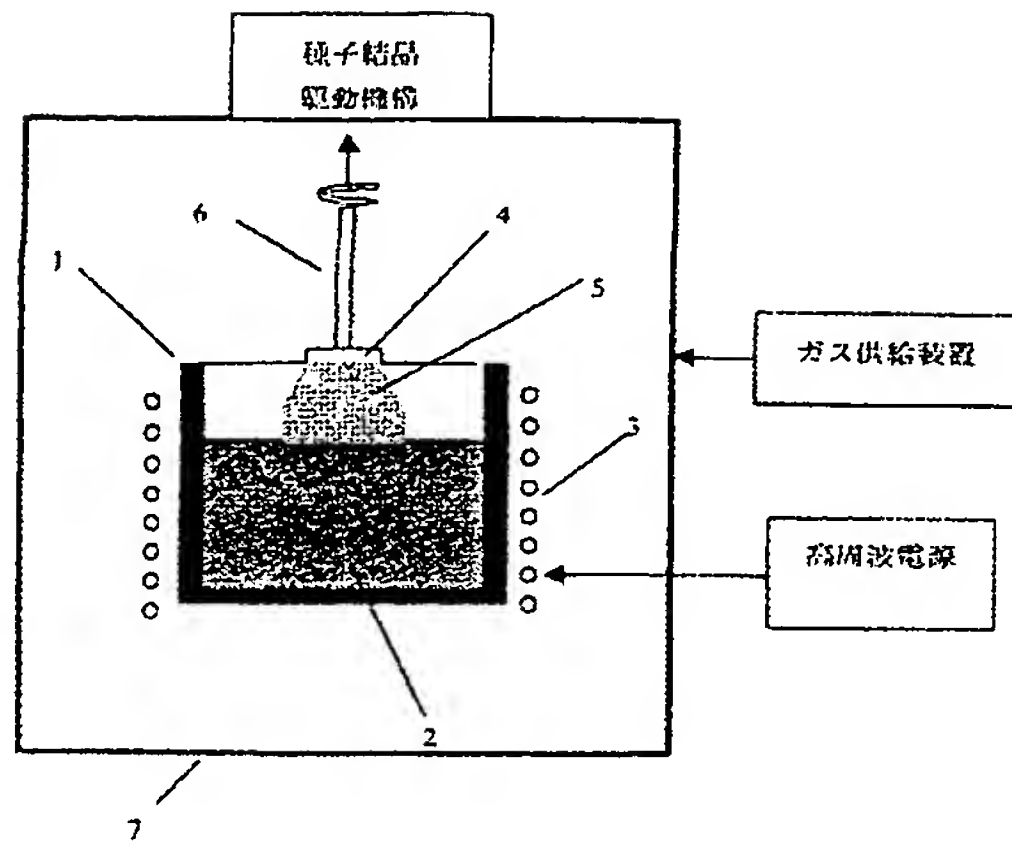
##### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明により窒化アルミニウム単結晶を製造する方法を示す説明図 ( 概略断面図 ) である。

##### 【 符号の説明 】

- 1 : 窒化アルミニウム製ルツボ
- 2 : アルミニウム溶媒
- 3 : 高周波加熱コイル
- 4 : 種結晶からなる基板
- 5 : 窒化アルミニウム単結晶
- 6 : 基板ホルダー
- 7 : チャンバー

【 図 1 】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-189549  
(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl. C30B 29/38  
C30B 19/06

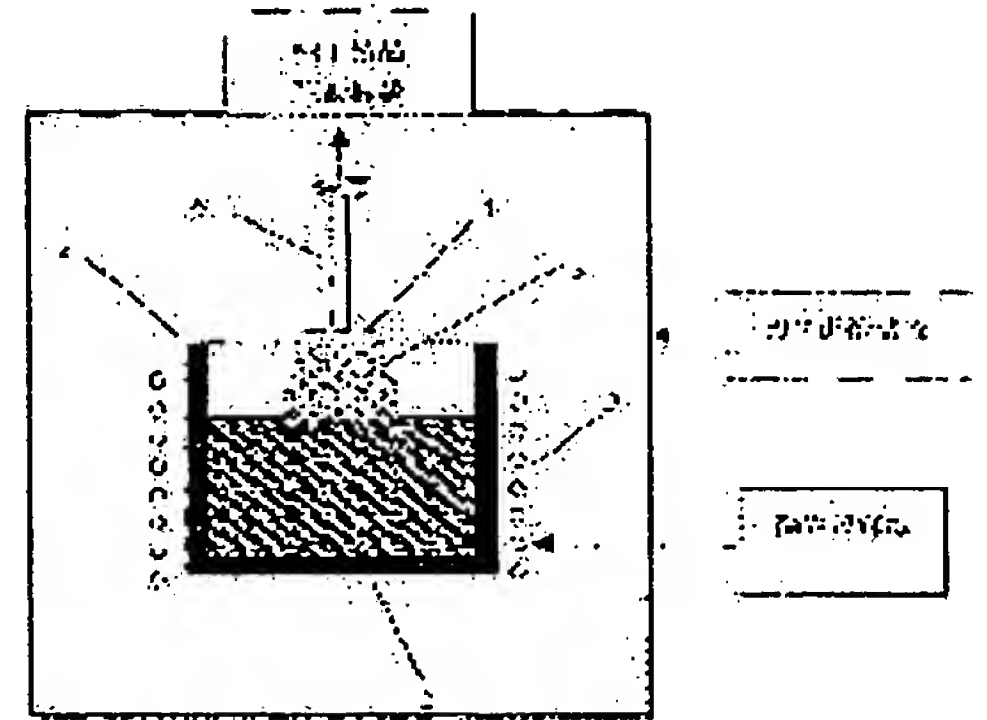
(21)Application number : 2002-360168 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD  
(22)Date of filing : 12.12.2002 (72)Inventor : TANAKA AKIKAZU

## (54) METHOD OF MANUFACTURING ALUMINUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing an aluminum nitride single crystal for efficiently manufacturing a large size aluminum nitride single crystal substrate suitable for a semiconductor laser and a light emitting diode for UV light emission with an inexpensive apparatus.

**SOLUTION:** The method of manufacturing an aluminum nitride single crystal is carried out by bringing a substrate (C) made of a seed crystal into contact with the surface of an aluminum melt obtained by heating and melting an aluminum source material (B) housed in a crucible (A), cooling the substrate (C) and pulling the aluminum nitride single crystal while growing the aluminum nitride single crystal on the substrate (C). In this method, the crucible (A) used is made of an aluminum nitride sintered body. The aluminum nitride single crystal is grown on the substrate (C) by heating the crucible (A) at a temperature of  $\geq 1,100^{\circ}\text{C}$  in an inert gas atmosphere essentially comprising nitrogen to eluted nitrogen from the crucible (A) into the aluminum melt.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**